

Ю.П. Шубин, Ю.М. Бровендер
Донбасский государственный технический университет, г. Алчевск,
info@dmmi.edu.ua

Особенности химического состава палеометалла Днепро-Донского региона

В настоящее время создана значительная источниковая база по химическому составу металлических изделий эпохи палеометалла – от энеолита до поздней бронзы Днепро-Донского региона. Известно, что химический состав древнего металла определяется вещественным составом руд, а также легирующих добавок, искусственно вводимых в металл для придания ожидаемых свойств.

Результаты экспериментальных выплавки медных руд Картамышского рудопроявления Бахмутской котловины Донбасса, относящихся к формации медистых песчаников, активно разрабатываемых в эпоху поздней бронзы, показали, что их результатом является медь [Бровендер, 2013]. Содержания бронзообразующих элементов в последней не достигает минимально необходимого количества 0.45 % [Справочник металлста, 1976]. Следовательно, мышьяковистая бронза, представлена в составе металлических изделий, в том числе и на Картамышском археологическом микрорайоне [Бровендер, Коваленко, 2009], является результатом искусственного введения бронзообразующих примесей.

На ранних этапах палеометаллической эпохи, преимущественно ранней и средней бронзы, повышенную мышьяковистость бронз исследователи связывают с легкоплавкостью руд других генетических типов, связанных с повышенной железистостью вмещающих горных пород (базальты, дуниты, серпентиниты). Таким образом, становится понятным, что исходный состав руд влияет на состав полученного металла, передавая ему весь спектр содержащихся химических элементов, а также на температуру и длительность металлургического передела, что приводит к интенсивному удалению легколетучих компонентов, таких как мышьяк [Отрошенко, 2007]. Ранее нами было замечено, что в процессе остывания расплавленного металла, в его объеме происходит процесс стратификации вещества на макроуровне (включения инородных фаз) и на микроуровне (изоморфные смеси и интерметаллические соединения) [Шубин, Бровендер, 2014а]. Содержания бронзообразующих элементов в полученных нами экспериментальных слитках в разных слойках различались в сотни и тысячи раз. Так, технология легирования оловом в эпоху поздней бронзы наложила свой отпечаток на состав оловянистой бронзы, привнося вместе с оловом дополнительные химические элементы. Изучая проблему химического состава древнего металла нельзя обойти вниманием необходимость учета переплавки металлического лома (скрапа) отслуживших металлических изделий. Разумеется, все эти особенности необходимо учитывать при анализе химического состава металлических изделий разных исторических эпох.

При характеристике химического состава металла эпохи энеолит-бронза Днепро-Донского региона нами отмечены значимые содержания бронзообразующих примесей (> 0.4 %), а также повышенные содержания (от 0.01 %) типоморфных примесей, в большинстве случаев отражающие особенности химического состава исходных руд. Так, в последнее время появляются публикации, в которых акцентируется

внимание на повышенном содержании хлора в металлических изделиях. Как нам представляется, выявленная тенденция связана с пространственно-генетической связью месторождений медных руд формации медистых песчаников и месторождений каменной соли [Кисляков, Щеточкин, 2000]. В этой связи повышенное содержание хлора в металле можно считать типоморфным химическим элементом меднорудных объектов, относящихся к формации медистых песчаников.

Анализ результатов спектральных анализов металлических изделий эпохи энеолита Днепровско-Донского региона позволил проследить некоторые тенденции. Для эпохи раннего энеолита (скелянской культуры по Ю.Я. Россомакину) характерна принадлежность всех изделий к группе преимущественно химически чистой меди. В эпоху позднего энеолита появляются и металлические изделия, изготовленные из мышьяковистой бронзы. Содержание As, в среднем, 0.58 %, Ni 0.19 %, Pb 0.01 %, Ag 0.05 %. Повышенное содержание никеля характерно для ультраосновных комплексов магматических горных пород, с которыми вероятно и связаны меднорудные объекты, которые разрабатывались в энеолите. В металлических изделиях ранней бронзы ямной КИО (12 спектральных анализов) отмечены бронзообразующие содержания мышьяка (среднее 1.3 %). Для металлических изделий эпохи средней бронзы (катакомбная КИО, 34 анализа) характерны повышенные содержания As 0.3 %, Pb 0.1 %, Ag 0.03 %, Sn 0.06 % и Sb 0.02 %, что существенно отличается от предыдущего комплекса примесей. Появление олова может свидетельствовать о повышении кислотности рудообразующих комплексов горных пород. В эпоху поздней бронзы (срубная КИО, 179 анализов) отмечаются резко повышенные содержания Sn 2.3 %, Sb 0.47 %, As 0.47 %, Fe 0.5 %, Ni 0.1 %, Ag 0.02 %. Искусственное добавление олова вынуждает более детально рассматривать содержания других примесей в связи с нарушением примесного состава металла. Повышенное содержание мышьяка, не характерное для медных руд формации медистых песчаников, наводит на мысль об искусственном введении этого элемента в металл, подобно олову. В металлических изделиях из погребений срубной КИО повышенное содержание олова составило, в среднем, 2 %. В изделиях из погребений катакомбной КИО фиксируется аналогичный уровень содержания примесных элементов. Различия, как количественные, так и качественные в содержаниях бронзообразующих примесей изделий, происходящих из бытовых памятников, а также из погребений, возможно, связаны со специальным изготовлением металлических изделий, как для бытовых нужд, так и для погребальных целей.

В настоящее время мы располагаем исключительно данными химического состава слитков эпохи поздней бронзы. Слитки меди эпохи энеолита-средней бронзы на территории Днепро-Донского региона практически не известны. Химический состав всех металлических слитков эпохи поздней бронзы позволяет отнести их к меди. При разнообразии химического состава металлических изделий, это наводит на мысль об искусственном введении в дальнейшем легирующих примесей для получения бронз необходимого качества. Последнее практически сводит на нет возможность увязки металла к сырьевой базе. При этом повышенное содержание примесных химических элементов может служить типоморфным признаком принадлежности меднорудного сырья к определенным формационным типам, что существенно сужает спектр поиска источника меднорудного сырья для древнего металлопроизводства. Так, в слитках меди эпохи энеолита среднее содержание Fe составило 0.3 %, Mn 0.017 %, Ag 0.02 %. Для эпохи поздней бронзы (срубная КИО) отмечаются средние содержания свинца и мышьяка 0.04 %, а сурьмы 0.09 %.

Таким образом, по нашему мнению, для решения вопросов увязки палеометалла к сырьевой базе на основе особенностей химического состава палеометалла, следует использовать данные по химическому составу металлических слитков.

Рассмотрение химического состава металла Днепро-Донского региона весьма интересно в ретроспективе. Интересно также его рассмотрение по группам, в зависимости от функционального назначения изделий.

Изучение химического состава металлических украшений эпохи палеометалла исследуемого региона показало, что в эпоху энеолита данная группа изделий представлена, в основном, медью; в эпоху ранней (ямная КИО) и средней (катакомбная КИО) бронзы, преимущественно, мышьяковистой бронзой (до 3.5 % мышьяка для ранней бронзы, до 16 % – средней бронзы), а в эпоху поздней бронзы – оловянистой бронзой (до 0.47 %).

Сплав, в составе которого присутствует высокое содержание мышьяка внешне напоминает серебро, поскольку серебро в древности ценилось намного выше, чем медь, и не вызывает удивления ее высокое содержание в украшениях.

Орудия энеолита (долота и шилья) представлены мышьяковистой бронзой (содержания мышьяка 0.55–1.2 %). Орудия ямной КИО (шилья) представлены мышьяковистой бронзой (содержание мышьяка 0.4–0.7 %). Орудия/оружие катакомбной КИО (шилья, топоры) представлены мышьяковистой бронзой (содержание мышьяка 1.9–2.7 %). Орудия/оружие катакомбной КИО (ножи) представлены мышьяковистой бронзой (содержание мышьяка, в среднем, 4.5 %).

Наибольшего расцвета бронзолитейное производство достигает в эпоху поздней бронзы (срубная КИО). В это время, несмотря на бедный металлческими изделиями погребальный инвентарь, отмечается расширение номенклатуры бронзовых изделий разного функционального назначения, что и позволяет проследить связь между химическим составом металла и конкретным видом изделий. Обобщение по химическому составу оружия (кельты, наконечники копий, стрел, бритвы) эпохи поздней бронзы (бережновско-маёвская срубная КИО), высокое содержание примесных бронзообразующих элементов - средние содержания олова – 6.2 %, мышьяка – 0.5 %. В химическом составе орудий (шило, тесло, долото) отмечено олово – 1.3 %, в составе украшений – 0.47 %. Известно, что прочностные свойства оловянистой бронзы нарастают до достижения 25 % олова в бронзе. В этой связи совершенно четко прослеживается, что оружие, требующее максимальные прочностные характеристики максимально легировано, тогда как украшения – минимально, причём среднее содержание олова соответствует минимально возможному – граничному содержанию олова в бронзе (табл.). Как и в погребальном обряде, так и в химическом составе бронзообразующих элементов изделий эпохи поздней бронзы прослеживается прагматизм населения срубной общности [Отрощенко, 2007].

Общий анализ химического состава изделий из бронзы разного функционального назначения эпохи поздней бронзы Днепро-Донского региона (наконечники стрел, топоры, долота, шилья, иглы, бусы, подвески и т. д.) позволил сделать вывод о том, что каждый тип изделия характеризуется своим спектром и концентрацией легирующих добавок. Как известно, последнее определяет прочностные свойства металла, а значит и функциональные характеристики изделий. Такая связь и взаимообусловленность как раз и может объяснить вариации состава и содержания бронзообразующих примесей. Содержания мышьяка в разных изделиях различно, что также свидетель-

**Средние содержания химических элементов в металлических изделиях покладам
разного функционального назначения эпохи поздней бронзы (срубная КИО)**

Тип изделия по функциональному назначению	Sn	As	Sb	Ag	Pb	Fe
Оружие	6.2	0.5	0.05	0.03	-	0.1
Орудия	1.3	0.23	0.035	0.04	0.04	-
Украшения	0.47	0.20	0.06	0.01	0.03	0.21
Слитки	0.0015	0.01	0.035	0.003	0.015	0.06

стует об изготовлении специальных сортов бронзы. Так, ножи ямной КИО, а также ножи, топоры катакомбной КИО изготовлены, преимущественно из мышьяковистых бронз (первые проценты *мышьяка*), очевидно, для придания требуемой повышенной твердости изделиям. В эпоху поздней бронзы *олово* также вводилось в сплав искусственно, что подтверждается практически полным его отсутствием в исходных рудах. Это обусловлено тем, что медь и олово концентрируются в различных геохимических условиях [Кисляков, Щеточкин, 2000]. Более выразительное распределение искусственно привнесенных примесных элементов наблюдается в эпоху поздней бронзы в металлических изделиях срубной КИО. В ножах содержания олова достигают 25 %, в кинжалах и топорах – до 10 %, серпах – до 20 %, наконечниках копий – до 20 %, стрелах – до 7.5 %, шильях – до 7 %, иглах – до 5 % [Шубин, Бровендер, 2014б].

Литература

- Бровендер Ю.М., Коваленко О.А.* Металл с поселения срубной общности Червоне озеро 3 в Центральном Донбассе // Проблемы археологии Подніпров'я. Дніпропетровськ: ДНУ, 2009. С. 75–79.
- Бровендер Ю.М.* Опыт экспериментальных исследований по выплавке меди из руд Картамышского рудопоявления Донбасса // Экспериментальная археология. Взгляд в XXI век. Ульяновск, 2013. С. 127–151.
- Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н.* Гидрогенное рудообразование. М: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 608 с.
- Отроценко В.В.* Культурні та часові особливості використання металу в поховальних ритуалах зрубної спільноти // Проблеми гірничої археології: Матеріали VI-го міжнародного Картамышского польового археологічного семінару. Алчевськ: ДонДТУ, 2007. С. 40–52.
- Справочник металлиста. Т2, ред. А.Г. Рахштада и В.А. Брострема, «Машиностроение», М., 1976 г.
- Шубин Ю.П., Бровендер Ю.М.* Исследование вещественных свидетельств производственной деятельности в Картамышском археологическом микрорайоне (Донбасс) // Геоархеология и археологическая минералогия-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014б. С. 118–12
- Шубин Ю.П., Бровендер Ю.М.* Распределение элементов-примесей в процессе выплавки меди // Сб. науч. тр. ДонГТУ, Вып.1 (42). Алчевск, 2014а. С. 107–111.
- Шубин Ю.П., Бровендер Ю.М.* Особенности химического состава палеометалла Днепро-Донского региона.